Versuche zur Dissociation von Salzen

der

Ammoniakbasen in wässeriger Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

Otto Dieffenbach
aus Giessen.

Giessen 1898.
v. Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Versuche zur Dissociation von Salzen

der

Ammoniakbasen in wässeriger Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

Otto Dieffenbach.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Giessen 1898.

v. Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0062

Vorbemerkungen.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass beim Kochen einer wässrigen Ammoniumsulfatlösung das Destillat alkalisch reagiert, während der Rückstand sauere Reaktion annimmt. Diese Thatsache beruht auf einer Abspaltung von NH_3 aus dem neutralen Ammoniumsulfat[1]). Herr Professor Naumann hielt es nun für wünschenswert, quantitativ festzustellen, wie weit die Zersetzung des $(NH_3)_2H_2SO_4$ ginge, und ebenso, wie sich die alkylirten Ammoniak- und Ammoniumbasen unter gleichen Umständen verhielten, um so Aufschlüsse über die Dissociation der Salze der betreffenden Basen in wässriger Lösung zu erlangen. Untersuchungen in dieser Richtung waren der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Um zunächst festzustellen, ob es auch möglich sei, geringe Mengen der später zur Untersuchung der Salze angewandten Basen quantitativ mit Wasser überzudestillieren, wurden kleine Quantitäten der betreffenden Basen mit 250 cm^3 Wasser in dem unten beschriebenen, auch zur Destillation der Salzlösungen angewandten Apparate unter zeitweisem Nachfüllen von heissem Wasser gekocht und die in jeder Stunde übergegangene Base quantitativ bestimmt. Es wurden folgende befriedigende Resultate erhalten:

---

[1]) Versuche über die Temperaturen der merklichen Dissociation der Ammonsalze stellte A. R. Leeds an: Gmelin Kraut, Handbuch I. Bd. I. Abt. (Naumann, allgem. u. physik. Chemie) S. 547.

Name und Menge der Base:	stündlich übergegangene Basenmenge:	Gesammtbasenmenge:
Anilin 0,2086 g	1. Stunde 0,1088 g 2. „ 0,0788 „ 3. „ 0,0199 „	nach drei Stunden: 0,2075 g
Dimethylanilin 0,0303 g	1. Stunde 0,0280 „ 2. „ 0,0020 „	nach zwei Stunden: 0,0300 g
β-Naphtylamin 0,0538 g	1. Stunde 0,0230 „ 2. „ 0,0200 „ 3. „ 0,0070 „ 4. „ 0,0033 „	nach vier Stunden 0,0533 g
Methylanilin 0,2540 g	1. Stunde 0,2323 „ 2. „ 0,0209 „	nach zwei Stunden: 0,2532 g
Diaethylanilin 0,1732 g	1. Stunde 0,1548 „ 2. „ 0,0179 „	nach zwei Stunden: 0,1727 g
Aethylanilin 0,0576 g	1. Stunde 0,0567 „ 2. „ 0,0010 „	nach zwei Stunden: 0,0577 g
α-Naphtylamin 0,0455 g	1. Stunde 0,0213 „ 2. „ 0,0210 „ 3. „ 0,0030 „	nach drei Stunden: 0,0453 g
p.-Toluidin 0,076 g	1. Stunde 0,0750 „ 2. „ 0,0015 „	nach zwei Stunden: 0,0765 g
Benzylanilin 0,1 g	1. Stunde 0,0880 „ 2. „ 0,0101 „ 3. „ 0,0018 „	nach drei Stunden: 0,0999 g
Methylbenzylamin 0,0985 g	1. Stunde 0,0983 „ 2. „ 0,0000 „	nach zwei Stunden: 0,0983 g
Dibenzylamin 0,2087 g	1. Stunde 0,2050 „ 2. „ 0,0040 „	nach zwei Stunden: 0,209 g

Die meisten dieser Basen wurden als salzsaure Salze in der später beschriebenen Weise bestimmt, nur bei Dimethylanilin gelangte das Platindoppelsalz und bei Diäthylanilin das bromwasserstoffsaure Salz aus unten (S. 6) angegebenen Gründen zur Anwendung.

Die gasförmigen Basen wurden in der Weise auf ihre vollkommene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen geprüft, dass einige Tropfen ihrer wässrigen Lösungen in der oben angegebenen Weise mit 250 cm^3 Wasser der Destillation unter-

worfen wurden, bis Destillate und Rückstand nicht mehr alkalisch reagierten und Nesslers Reagens keine Färbung mehr ergab. Dies war immer nach zwei bis vier Stunden der Fall.

Versuchsverfahren.

Der Apparat, in dem die Destillationen ausgeführt wurden, war folgendermassen eingerichtet: Das am Ende nach unten gebogene Rohr eines Fraktionierkolbens war durch einen Kautschukstopfen mit zwei, unter einander durch ein gebogenes Glasrohr verbundenen Erlenmeyerschen Kölbchen in Verbindung gesetzt. Diese Erlenmeyer, die zur Kondensation des überdestillierenden Gemenges von Base und Wasser dienten, befanden sich in einem, durch fliessendes Wasser gespeisten grossen Glashafen, der als Kühlgefäss diente. Der Fraktionierkolben war verschlossen durch einen Kork, in dessen doppelter Bohrung ein Thermometer und ein kleiner Scheidetrichter staken.

Das allgemeine Versuchsverfahren war das folgende: Von den leichtwasserlöslichen Sulfaten der aliphatischen Aminbasen, sowie von den betreffenden Salzen des Ammoniaks wurden 0,5 Grammmoleküle, von den salzsauren Salzen 1 Grammmolekül in 500 cm^3 Wasser von mittlerer Temperatur oder eine geringere Menge Salz in der entsprechenden Anzahl Kubikcentimeter Wasser gelöst. Darauf wurde so lange bei Siedetemperatur destilliert, bis in den Destillaten keine Base mehr quantitativ zu bestimmen oder mit Nesslers Reagens nachzuweisen war. (Vergl. S. 53). Das Volumen der Lösung wurde während des Siedens konstant gehalten durch zeitweises Nachfüllen von heissem Wasser bis zu einer Marke. Von den oft sehr schwer löslichen Salzen aromatischer Basen wurde die Hälfte der obigen Mengen in 500 cm^3 Wasser gelöst, also z. B. 0,25 Grammmoleküle schwefelsaures oder 0,5 Grammmoleküle salzsaures Anilin, und in obiger Weise der Destillation unterworfen. Als Reagens auf die

meisten dieser Basen war Chlorkalklösung anwendbar (siehe S. 53). Die Vorlagen wurden alle 60 Minuten, bei $(NH_4)_2SO_4$ und salzsaurem Anilin alle 30 Min. gewechselt. Die Auffangzeit wurde dabei von beginnendem Sieden an gerechnet.

Die Salze wurden teils fertig bezogen, teils nach den allgemein gültigen Methoden aus Base und Säure hergestellt. In beiden Fällen wurden sie durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und gebotenen Falls zur Entfernung überschüssiger Base mit Alkohol oder Äther ausgewaschen.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks und der rein aliphatischen, stark alkalisch reagierenden Aminbasen geschah auf titrimetrischem Wege mit zehntelnormal Salzsäure und Lackmuslösung als Indikator, nachdem die Destillatmenge nach je 60 Minuten gemessen worden war. Die Mengen übergegangener phenylierter Basen wurden nach Zusatz von HCl, HBr oder $PtCl_4$ und HCl durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade in tarierten Platinschalen als die betreffenden Salze zur Wägung gebracht. Es wurde bestimmt: Anilin bei der ersten Untersuchung nach einem diesbezüglichen Vorversuch als $(C_6H_5.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, in der bei der Ammoniakbestimmung üblichen Weise, bei der zweiten als HCl-Salz. Beide Arten lieferten nur wenig verschiedene Ergebnisse (siehe S. 26). Als salzsaures Salz wurde ferner bestimmt: Methylanilin, Äthylanilin, Benzylanilin, p.-Toluidin, α- und β-Naphtylamin. Benzylmethylamin und Dibenzylamin mussten trotz ihrer stark alkalischen Reaktion ebenfalls als salzsaure Salze bestimmt werden, weil der Farbenumschlag bei ihrer titrimetrischen Bestimmung zu langsam erfolgte, um genaue Resultate ergeben zu können. Dimethylanilin wurde nach dem befriedigend ausgefallenen Vorversuch bei der Destillation der freien Base mit Wasser (siehe oben S. 4), als $[C_6H_5N(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$, $2\,H_2O$ und darauf als metallisches Pt gewogen und Diäthylanilin als luftbeständiges HBr-Salz, weil das salzsaure Salz der ersteren Base flüssig und das der letzteren sehr zerfliesslich ist. Die Ergebnisse

der stündlich vorgenommenen Untersuchungen, sowie die Gesammtergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben, die ausserdem noch die jeweiligen Barometerstände, sowie die Temperaturen im Hals des Fraktionierkolbens enthalten. Darnach sind die mit dem wechselndem Barometerstande verbundenen kleinen Temperaturschwankungen offenbar ohne bemerkenswerten Einfluss auf die Werte der Zersetzung. Dass die Temperaturen im Dampfraum von dem Thermometer etwas zu niedrig angezeigt wurden, erklärt sich wohl zur Genüge aus den verhältnismässig grossen Dimensionen des Fraktionierkolbens, in dessen oberem Teil sich die Dämpfe um einen immerhin merklichen Wert abkühlen konnten.

Auf die Gleichmässigkeit der Abnahme der Zersetzung ist offenbar auch eine vielstündige Unterbrechung der Destillation ohne Einfluss, denn die Mengen überdestillierter Base nehmen nach den Unterbrechungen in derselben Weise wie vorher ab. In den Tabellen sind diese Unterbrechungen durch Querstriche bezeichnet. Bei den Salzen der Aminbasen, sowie bei den Ammoniaksalzen wurde nach beendeter Destillation auch die freie Säure im Rückstande bestimmt. Eine solche titrimetrische Bestimmung war jedoch bei den aromatischen Salzen nicht möglich, weil die Rückstände mehr oder weniger gefärbt waren (siehe bei den einzelnen Salzen) und sich ausserdem die Säuren in diesen Salzen wie freie Säuren gegen Indikatoren verhalten.

Um zu sehen, ob bei Anwendung einer grösseren Menge Wasser eine Vergrösserung der hydrolytischen Dissociation stattfände, wurden 33 g oder ein viertel Grammmolekül Ammoniumsulfat in 500 cm^3 Wasser gelöst und in der oben geschilderten Weise der Destillation unterworfen. Für die ersten 10 Destillate, deren Auffangzeit je 30 Minuten betrug, wurden folgende Werte gefunden:

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Ammoniakgehalt ber. auf's ganze Destillat:	Ammoniakgehalt gef. in 100 cm³:
1.	110 cm³	0,0235 g	0,0213 g
2.	115,8 „	0,0225 „	0,0194 „
3.	130,5 „	0,0206 „	0,0158 „
4.	121 „	0,0128 „	0,0106 „
5.	125,5 „	0,0116 „	0,0092 „
6.	127 „	0,0110 „	0,0087 „
7.	124,3 „	0,0105 „	0,0084 „
8.	120 „	0,0088 „	0,0073 „
9.	111,5 „	0,0077 „	0,0069 „
10.	112 „	0,0076 „	0,0068 „

Es gingen in 5 Stunden 0,137 g Ammoniak über, das ist ungefähr die Hälfte der Ammoniakmenge, die in den 10 ersten Destillaten der Ammoniumsulfatlösung von doppelter Konzentration überging. Diese betrug nämlich 0,278 g.

Es ist daher anzunehmen, dass bei Durchführung der Destillation nur die halbe Menge Base übergeht, wenn man die halbe Menge Salz in der gleichen Menge Wasser gelöst hat, dass also das Verhältnis von Säure zu Base im Rückstande dasselbe bleibt. Oder mit anderen Worten, die hydrolytische Dissociation ist für schon verdünntere Lösungen des Ammoniumsulfats und wohl auch der anderen Salze unabhängig von der Wassermenge.

Diese Annahme wird bewiesen durch folgende Beobachtungen unter Anwendung eines kürzeren Versuchsverfahrens. Zu einer Lösung von 33 g Ammoniumsulfat in 490 cm³ Wasser mussten 14 cm³ einer Normalschwefelsäurelösung hinzugefügt werden, damit in dem Destillate kein Ammoniak mehr nachweisbar war. Nach Zufügung von 12 cm³ gab das Destillat mit Nesslers Reagens noch ganz schwache Färbung. Aus der übergegangenen Menge Ammoniak bei der Destillation einer Ammoniumsulfatlösung, in der ein halbes Grammmolekül in 500 cm³ gelöst waren

(siehe S. 12), berechnet sich die Menge Säure, die im Überschuss vorhanden sein muss, um den Ammoniakrest (16,52 g) zu binden, zu 1,44 g. Um die in obiger Lösung von der halben Konzentration enthaltenen 8,5 g Ammoniak festzuhalten, ist demnach ein Säureüberschuss von 0,69 g erforderlich, falls durch eine Verdoppelung der Wassermenge keine Vergrösserung der hydrolytischen Dissociation hervorgerufen wird. Nun enthalten aber die verbrauchten 14 cm^3 Normallösung 0,68 g Schwefelsäure, woraus hervorgeht, dass obiger Schluss inbetreff der Unabhängigkeit der hydrolytischen Dissociation von der Wassermenge richtig ist, denn wäre sie grösser geworden, so hätte man zur Erlangung des Gleichgewichts zwischen Base und Säure eine grössere Menge Schwefelsäure zugeben müssen.

Dieses kürzere Verfahren zur Erkennung des Gleichgewichtszustandes wurde auch auf eine Lösung von 42,15 g Anilinsulfat in 500 cm^3 Wasser angewandt. Es wurde gerade diese Anzahl Gramme gelöst, weil sie die Menge des Neutralsalzes im Rückstande bei dem durch Destillation der Anilinsulfatlösung eingetretenen Gleichgewichtszustande ist (siehe S. 26), bei dem die Base durch einen Überschuss von 6,521 g Säure festgehalten wird. Bei einem Zusatz von 5,284 g konzentrierter reiner Schwefelsäure gab das Destillat noch matte Färbung mit Chlorkalklösung, nach Zusatz von 6,875 g jedoch nicht mehr.

Dieses verhältnismässig einfache Verfahren zur Ermittelung des Verhältnisses von Säure zu Base im Gleichgewichtszustande wurde jedoch bei den nachfolgenden Bestimmungen desselben nicht angewandt, sondern das früher beschriebene zeitraubendere, weil dieses zugleich ein Bild des ganzen Verlaufes der Zersetzung zu geben versprach, während ersteres nur das Endergebnis offenbart.

Versuchsergebnisse.

Ammoniumsulfat, $(NH_3)_2H_2SO_4 = 132$.

Eine Lösung von 66 g = 0,5 Grammmolekül in 500 cm³ Wasser wurde in der oben angegebenen Weise destilliert, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Ammoniakgehalt ber. auf's ganze Destillat:	Ammoniakgehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
1.	120 cm³	0,0492 g	0,0410 g		
2.	115 „	0,0450 „	0,0391 „		
3.	125 „	0,0361 „	0,0289 „		
4.	120 „	0,0276 „	0,0230 „	99,5°	756 mm
5.	122 „	0,0228 „	0,0187 „		
6.	123,5 „	0,0210 „	0,0170 „		
7.	122,5 „	0,0208 „	0,0170 „		
8.	125 „	0,0191 „	0,0153 „		
9.	118,8 „	0,0182 „	0,0153 „		
10.	117 „	0,0179 „	0,0153 „		
11.	116 „	0,0158 „	0,0136 „	99,5°	756 mm
12.	116,8 „	0,0159 „	0,0136 „		
13.	118 „	0,0124 „	0,0106 „		
14.	117 „	0,0123 „	0,0106 „		
15.	122 „	0,0098 „	0,0080 „	99,1° —	
16.	119 „	0,0081 „	0,0068 „	99,2°	752 mm
17.	127 „	0,0086 „	0,0068 „		
18.	122 „	0,0062 „	0,0051 „		
19.	103 „	0,0053 „	0,0051 „		
20.	104 „	0,0053 „	0,0051 „		
21.	102 „	0,0052 „	0,0051 „		
22.	100 „	0,0051 „	0,0051 „	99,3°	754 mm
23.	100 „	0,0043 „	0,0043 „		
24.	102,5 „	0,0044 „	0,0043 „		
25.	103 „	0,0035 „	0,0034 „		
26.	100,7 „	0,0034 „	0,0034 „		

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Ammoniakgehalt ber. auf's ganze Destillat:	Ammoniakgehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
27.	154 cm³	0,0052 g	0,0034 g		
28.	120,5 „	0,0041 „	0,0034 „		
29.	123 „	0,0042 „	0,0034 „	99°	754 mm
30.	117 „	0,0033 „	0,0028 „		
31.	117 „	0,0043 „	0,0028 „		
32.	127,6 „	0,0032 „	0,0025 „		
33.	123 „	0,0031 „	0,0025 „		
34.	130,4 „	0,0033 „	0,0025 „		
35.	132 „	0,0034 „	0,0025 „	99°	749,5 mm
36.	120 „	0,0020 „	0,0017 „		
37.	108 „	0,0018 „	0,0017 „		
38.	103,5 „	0,0017 „	0,0017 „		
39.	108 „	0,0018 „	0,0017 „		
40.	105,8 „	0,0018 „	0,0017 „	98,7°—	742 mm
41.	114 „	0,0019 „	0,0017 „	98,8°	
42.	109 „	0,0018 „	0,0017 „		
43.	109 „	0,0018 „	0,0017 „		
44.	112 „	0,0019 „	0,0017 „		
45.	111,5 „	0,0019 „	0,0017 „		
46.	115 „	0,0019 „	0,0017 „	98,8°	744 mm
47.	104 „	0,0018 „	0,0017 „		
48.	117 „	0,0020 „	0,0017 „		
49.	123 „	0,0021 „	0,0017 „		
50.	100 „	0,0017 „	0,0017 „		
51.	95 „	0,0016 „	0,0017 „		
52.	110 „	0,0019 „	0,0017 „		
53.	104,5 „	0,0018 „	0,0017 „	99°	740,5 mm
54.	100 „	0,0017 „	0,0017 „		
55.	100 „	0,0017 „	0,0017 „		
56.	98 „	0,0016 „	0,0017 „		
57.	120,8 „	0,0010 „	0,0008 „		
58.	115 „	0,0010 „	0,0008 „		
59.	124,5 „	0,0011 „	0,0008 „	99,2°	753 mm
60.	118 „	0,0010 „	0,0008 „		
61.	124,5 „	0,0005 „	0,0005 „		

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Ammoniakgehalt ber. auf's ganze Destillat:	Ammoniakgehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
62.	118,8 cm³	0,0005 g	0,0004 g		
63.	123 „	0,0002 „	0,0002 „	99,2°	753 mm
64.	121 „	0,0002 „	0,0002 „		

Von dem vierundsechzigsten Destillate an war eine quantitative Bestimmung der übergehenden Base nicht mehr möglich, weil auf Zusatz von einem Tropfen zehntelnormal Salzsäurelösung sofort Rotfärbung eintrat. Nesslers Reagens gab jedoch erst beim hunderteinundvierzigsten Destillate keine Färbung mehr.

Freie Säure wurde im Rückstande 1,44 g gefunden, aus der Ammoniakmenge im Destillate berechnen sich 1,4381 g

Das Gesammtergebnis ist: In 33 Stunden gehen 0,481 g NH_3 oder 3 Prozent der Ammoniakmenge des Neutralsalzes mit 7898 cm³ Wasser über. Das Verhältnis von Säure zu Base im Rückstand ist 1 : 0,97, wenn 1 Äquivalent Säure = 1 gesetzt wird.

Salmiak, $NH_3HCl = 53,5$.

Bei einer Lösung von 1 Grammmolekül Salmiak in 500 cm³ Wasser waren die Ergebnisse folgende:

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Ammoniakgehalt ber. auf's ganze Destillat:	Ammoniakgehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
1.	214,5 cm³	0,0068 g	0,0034 g		
2.	178 „	0,003 „	0,0017 „	98,8°	748,5 mm
3.	181 „	0,0015 „	0,0085 „		
4.	181 „	0,0015 g	0,0085 g		
5.	207 „	0,0004 „	0,0002 „	98,8°	748 mm
6.	162,5 „	0,0002 „	0,0001 „		

Beim sechsten Destillate trat auf Zusatz von einem Tropfen der Säurelösung Rotfärbung ein. Nesslers Reagens gab beim zehnten Destillate keine Farbenreaktion mehr.

Freie Salzsäure wurde im Rückstande 0,03 g gefunden, ein Ergebnis, das auch wieder gut mit dem aus den Ammoniakmengen der Destillate berechneten = 0,0298 g übereinstimmt.

Gesammtergebnis: 0,014 g oder 0,08 Prozent des Neutralsalzes gehen in 7 Stunden mit 1354,5 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,9992.

Bromwasserstoffsaures Ammonium,

$NH_3HBr = 98$ ergab folgende Werte:

Destillatnummer:	Destillatmenge:	Ammoniakgehalt ber. auf's ganze Destillat:	Ammoniakgehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
1.	290 cm³	0,0099 g	0,0034 g		
2.	342,5 „	0,0082 „	0,0017 „		
3.	324 „	0,0028 „	0,0008 „	98,8°	749 mm
4.	333 „	0,0012 „	0,0003 „		
5.	350 „	0,0008 „	0,0001 „		

Rötung trat auf Zusatz von einem Tropfen Säure beim siebenten Destillate ein, mit Nesslers Reagens gab das zehnte keine Färbung mehr.

Freier Bromwasserstoff wurden 0,0108 g im Rückstande gefunden, berechnet aus der übergegangenen Ammoniakmenge 0,01085 g.

Gesammtergebnis: 0,0228 g NH_3 oder 0,134 Prozent gehen in 6 Stunden mit 2050,5 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,9987.

Schwefelsaures Methylamin, $(CH_3NH_2)_2H_2SO_4 = 160$.

Es wurden 40 g = 0,25 Grammmoleküle in 250 cm³ Wasser gelöst. Die Destillate gaben mit Jodtinktur braun-

rote Niederschläge von CH_3NJ_2. (Farbenreaktionen dieser und der folgenden Basen mit Nesslers-Reagens siehe S. 53). Die Destillation hatte folgende Ergebnisse:

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Methylamingehalt ber. auf's ganze Destillat:	Methylamingehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
1.	144 cm³	0,0045 g	0,0031 g		
2.	144 „	0,0067 „	0,0047 „		
3.	120 „	0,0056 „	0,0047 „	98,8°	748 mm
4.	133 „	0,0062 „	0,0062 „		
5.	124 „	0,0058 „	0,0047 „		
6.	116 „	0,0061 „	0,0031 g		
7.	135 „	0,0042 „	0,0031 „		
8.	131 „	0,0061 „	0,0047 „		
9.	140 „	0,0087 „	0,0062 „	98,6°	748 mm
10.	116,5 „	0,0072 „	0,0062 „		
11.	118 „	0,0073 „	0,0062 „		
12.	122 „	0,0094 „	0,0077 „		
13.	262 „	0,0081 „	0,0031 „		
14.	248,5 „	0,0077 „	0,0031 „		745,5
15.	243,8 „	0,0075 „	0,0031 „	98,6°	mm
16.	297 „	0,0184 „	0,0046 „		
17.	238 „	0,0111 „	0,0047 „		
18.	250 „	0,0077 „	0,0031 „		
19.	286 „	0,0089 „	0,0031 „	98,6°	745,5
20.	264 „	0,0123 „	0,0047 „		mm
21.	262 „	0,0081 „	0,0031 „		
22.	285 „	0,0177 „	0,0062 „		
23.	295 „	0,0137 „	0,0046 „		745,5
24.	283,5 „	0,0134 „	0,0046 „	98,8°	mm
25.	304 „	0,0188 „	0,0062 „		
26.	299,5 „	0,0139 „	0,0046 „		
27.	294 „	0,0137 „	0,0047 „		
28.	301 „	0,0140 „	0,0047 „		
29.	259 „	0,0080 „	0,0031 „	98,8°	745 mm
30.	287 „	0,0133 „	0,0046 „		
31.	285 „	0,0133 „	0,0047 „		

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Methylamingehalt ber. auf's ganze Destillat:	Methylamingehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
32.	318 cm³	0,0197 g	0,0062 g		
33.	265 „	0,0123 „	0,0046 „		
34.	311 „	0,0145 „	0,0047 „	98,8°	745,5 mm
35.	294 „	0,0137 „	0,0047 „		
36.	284,5 „	0,0088 „	0,0031 „		
37.	360 „	0,0167 „	0,0046 „	98,6°	
38.	305 „	0,0142 „	0,0047 „	bis 98,8°	747 mm
39.	290 „	0,0090 „	0,0031 „		
40.	204 „	0,0137 „	0,0047 „	98,6°	747 mm
41.	292,5 „	0,0091 „	0,0047 „		
42.	275 „	0,0085 „	0,0031 „		
43.	284 „	0,0088 „	0,0031 „	99°	750,5 mm
44.	260 „	0,0039 „	0,0015 „		
45.	250 „	0,0020 „	0,0008 „		
46.	257 „	0,0013 „	0,0005 „		
47.	250 „	0,0007 „	0,0003 „	99,5°	756 mm
48.	253 „	0,0007 „	0,0001 „		

Bei Destillat No. 49 und 50 trat Rötung sofort nach Zusatz von einem Tropfen zehntelnormal Säurelösung ein. Nesslers Reagens gab erst im dreiundsechzigsten Destillate keine Färbung mehr.

Das auffallende Schwanken der Werte übergegangener Base ist wohl eine Folge des starken Stossens beim Sieden dieser Lösung. Zur Verminderung dieses Übelstandes wurden bei den folgenden Destillationen einige Platinschnitzel in den Fraktionierkolben gegeben.

Der Gehalt an freier Säure im Rückstande wurde zu 0,898 g gefunden und zu 0,8785 g aus der übergegangenen Basenmenge berechnet.

Das Gesammtergebnis ist folgendes: 0,5558 g oder 3,6 Prozent Methylamin gehen mit 11635,5 cm³ Wasser über. Wäre 0,5 Grammmolekül Salz in 500 cm³ gelöst gewesen,

so wäre die übergegangene Menge Methylamin offenbar 2 . 0,5558 = 1,1116 g gewesen. (Beweis siehe Anilinsulfat und oben). Das Verhältnis von Säure zu Base ist 1 : 0,964.

Schwefelsaures Äthylamin, $(C_2H_5NH_2)_2H_2SO_4 = 188$. 18,8 g = 0,1 Grammmolekül des Salzes wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und in der gewöhnlichen Weise der Destillation unterworfen. Die Ergebnisse waren folgende:

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Aethylamingehalt ber. auf's ganze Destillat:	Aethylamingehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
1.	220 cm³	0,0204 g	0,0093 „		
2.	225,8 „	0,0209 „	0,0093 „		
3.	212 „	0,0186 „	0,0088 „	99,2°	753 mm
4.	200 „	0,0174 „	0,0087 „		
5.	190 „	0,0166 „	0,0087 „		
6.	189,5 „	0,0142 „	0,0075 „		
7.	190 „	0,0142 „	0,0075 „	99,4°	755 mm
8.	189 „	0,0142 „	0,0075 „		
9.	189 „	0,0126 „	0,0067 „		
10.	188 „	0,0125 „	0,0067 „		
11.	189,8 „	0,0126 „	0,0067 „		
12.	190,5 „	0,0143 „	0,0075 „	99,2°	753 mm
13.	200 „	0,0150 „	0,0075 „		
14.	210 „	0,0140 „	0,0067 „		
15.	191 „	0,0127 „	0,0067 „		
16.	211,5 „	0,0143 „	0,0068 „		
17.	187 „	0,0126 „	0,0068 „	99,1°	750 mm
18.	185,8 „	0,0124 „	0,0066 „		
19.	191 „	0,0127 „	0,0066 „		
20.	191 „	0,0102 „	0,0054 „		
21.	188 „	0,0101 „	0,0054 „	99°	749 mm
22.	200 „	0,0133 „	0,0066 „		
23.	195 „	0,0068 „	0,0035 „		
24.	203 „	0,0071 „	0,0035 „		
25.	207,6 „	0,0052 „	0,0025 „	99°	749 mm
26.	202 „	0,0051 „	0,0025 „		
27.	204,5 „	0,0041 „	0,0020 „		

Destillat-Nummer:	Destillatmenge:	Aethylamingehalt ber. auf's ganze Destillat:	Aethylamingehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
28.	200 cm³	0,0040 g	0,0020 g		
29.	197 „	0,0029 „	0,0015 „		
30.	199 „	0,0016 „	0,0008 „	99°	749 mm
31.	185 „	0,0010 „	0,0005 „		
32.	186 „	0,0004 „	0,0002 „		

Vom dreiunddreissigsten Destillate an war eine quantitative Bestimmung nicht mehr möglich, jedoch ergab Nesslers Reagens erst beim achtunddreissigsten keine Färbung mehr.

Gefunden wurden 0,7800 g freie Säure, berechnet aus der übergegangenen Basenmenge 0,77025 g.

Gesammtergebnis: 0,3537 g oder 4 Prozent Äthylamin gehen in 32 Stunden mit 6298 cm³ Wasser über. Wäre nicht 0,1 sondern 0,5 Grammmolekül gelöst gewesen, so hätte die übergegangene Menge Base 1,7684 g betragen. Das Verhältnis von Säure zu Base im Rückstande ist hier 1 : 0,960.

Schwefelsaures Trimethylamin, $[(CH_3)_3N]_2H_2SO_4 = 216$.

Es wurden wieder 0,5 Grammmolekül = 108 g in 500 cm³ Wasser gelöst:

Destillatnummer	Destillatmenge	Trimethylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	Trimethylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	210,5 cm³	0,0960 g	0,0456 g		
2.	199 „	0,0895 „	0,0450 „		
3.	190,8 „	0,0850 „	0,0450 „		
4.	185 „	0,0832 „	0,0450 „		
5.	188,5 „	0,0848 „	0,0450 „	99°	750,5 mm
6.	191 „	0,0682 „	0,0357 „		
7.	195 „	0,0696 „	0,0357 „		
8.	183,8 „	0,0656 „	0,0357 „		
9.	190 „	0,0570 „	0,0300 „		
10.	198 „	0,0594 „	0,0300 „		

Destillat-nummer	Destillatmenge	Trimethylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	Trimethylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
11.	197,5 cm³	0,0592 g	0,0300 g		
12.	187,5 „	0,0562 „	0,0300 „		
13.	188 „	0,0564 „	0,0300 „		
14.	186 „	0,0056 „	0,0030 „	99°	750 mm
15.	189,6 „	0,0057 „	0,0030 „		
16.	199,5 „	0,0057 „	0,0028 „		
17.	200 „	0,0057 „	0,0028 „		
18.	201 „	0,0057 „	0,0028 „		
19.	205,5 „	0,0059 „	0,0029 „		
20.	197 „	0,0029 „	0,0015 „		
21.	196,8 „	0,0029 „	0,0015 „	99°	749 mm
22.	198 „	0,0012 „	0,0006 „		
23.	190 „	0,0011 „	0,0006 „		
24.	190 „	0,0011 „	0,0006 „		

Von Destillat No. 25 an trat Rötung sofort auf Zusatz von einem Tropfen Säurelösung ein, doch war bis zum dreissigsten Destillate der charakteristische Geruch des Trimethylamins wahrnehmbar. Ein empfindliches Reagens auf diese Base konnte nicht gefunden werden (siehe S. 53).

Freie Säure wurde im Rückstande 0,832 g gefunden, berechnet aus der Trimethylaminmenge im Destillate 0,8305 g.

Gesammtergebnis: In 24 Stunden gehen mit 4668 cm³ Wasser 0,972 g oder 1,63 Prozent Base über. Säure verhält sich zum Basenrest wie 1 : 0,9837.

Salzsaures Trimethylamin, $(CH_3)_3NHCl = 95{,}5$.

Eine Lösung von 1 Grammmolekül in 500 cm³ Wasser gab die folgenden Werte:

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Trimethylamingehalt ber. auf's ganze Destillat:	Trimethylamingehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
1.	200 cm³	0,0048 g	0,0024 g		
2.	210,5 „	0,0037 „	0,0018 „		
3.	211 „	0,0037 „	0,0017 „		
4.	209,3 „	0,0030 „	0,0014 „	99,2°	752 mm
5.	199 „	0,0029 „	0,0014 „		
6.	201,8 „	0,0024 „	0,0012 „		
7.	212 „	0,0018 „	0,0009 „		
8.	209 „	0,0012 „	0,0006 „		
9.	200 „	0,0012 „	0,0006 „	99,2°	752 mm
10.	198,5 „	0,0005 „	0,0003 „		
11.	190 „	0,0005 „	0,0003 „		

Nach dem elften Destillate war eine quantitative Bestimmung nicht mehr möglich.

Gesammtergebnis: 0,026 g oder 0,0432 Prozent Trimethylamin gehen in 11 Stunden mit 2150,6 cm³ Wasser über. Das Verhältnis von Säure zu Base ist 1 : 0,99956.

Schwefelsaures Triäthylamin, $[(C_2H_5)_3N]_2H_2SO_4 = 300$.

Eine Lösung von 150 g = 0,5 Grammmolekül in 500 cm³ Wasser gab bei der Destillation folgende Werte:

Destillat-nummer:	Destillat-menge:	Triäthylamingehalt ber. auf's ganze Destillat:	Triäthylamingehalt gef. in 100 cm³:	Temperatur im Dampfraum:	Barometerstand:
1.	200 cm³	0,2588 g	0,1294 g		
2.	198 „	0,1577 „	0,0796 „		
3.	197,5 „	0,1075 „	0,0544 „		
4.	195 „	0,1000 „	0,0564 „	99°	751 mm
5.	196,5 „	0,0869 „	0,0442 „		
6.	198,5 „	0,0805 „	0,0405 „		
7.	201 „	0,0779 „	0,0381 „		
8.	187,3 „	0,0730 „	0,0384 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Triäthylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	Triäthylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
9.	194,8 cm³	0,066 g	0,0339 g		
10.	191 „	0,0650 „	0,0340 „		
11.	192 „	0,0623 „	0,0324 „		
12.	195,5 „	0,0611 „	0,0312 „		
13.	198 „	0,0578 „	0,0306 „	98,5°	747 mm
14.	188 „	0,0556 „	0,0296 „		
15.	188,8 „	0,0521 „	0,0276 „		
16.	182 „	0,0339 „	0,0186 „		
17.	185 „	0,0350 „	0,0189 „		
18.	190 „	0,0340 „	0,0179 „		
19.	187 „	0,0337 „	0,0180 „		
20.	183,4 „	0,0309 „	0,0168 „		
21.	186 „	0,0221 „	0,0119 „		
22.	189,8 „	0,0200 „	0,0105 „	98,5°	747 mm
23.	190 „	0,0200 „	0,0105 „		
24.	191,5 „	0,0191 „	0,0099 „		
25.	188 „	0,0190 „	0,0101 „		
26.	187,5 „	0,0178 „	0,0095 „		
27.	193 „	0,0065 „	0,0033 „		
28.	199 „	0,0032 „	0,0017 „	99°	750,5 mm
29.	190,5 „	0,0022 „	0,0012 „		
30.	185 „	0,0020 „	0,0011 „		

Destillat No. 31 sowie die folgenden reagierten vollkommen neutral.

Freie Säure wurde gefunden 0,852 g, berechnet 0,854 g.

Gesammtergebnis: 1,762 g oder 1,7 Prozent des Neutralsalzes gehen in 30 Stunden mit 5750 cm³ Wasser über. Das Verhältnis von Säure zum Basenrest ist 1 : 0,983.

Schwefelsaures Benzylmethylamin,

$(C_6H_5CH_2NHCH_3)_2H_2SO_4 = 340.$

Benzylmethylamin wurde wegen seiner grossen Ähnlichkeit mit den rein aliphatischen Aminen als phenyliertes

Dimethylamin aufgefasst, und seine Salzlösungen wurden demzufolge in der Konzentration derjenigen der rein aliphatischen Basen untersucht. Die Werte, die bei der Destillation erhalten wurden, rechtfertigen diese Auffassung ebenfalls.

Demnach wurden 170 g = 0,5 Grammmolekül schwefelsaures Benzylmethylamin in 500 cm³ Wasser gelöst und in der gewöhnlichen Weise destilliert, die Base jedoch als salzsaures Salz bestimmt (siehe Versuchsverfahren S. 6):

Destillat-nummer	Destillat-menge	Benzylmethylamingeh. ber. auf's ganze Destillat	Benzylmethylamingeh. gef. in 100 cm³	Tempe-ratur im Dampf-raum	Baro-meter-stand
1.	202 cm³	0,1955 g	0,0968 g		
2.	200,5 „	0,1538 „	0,0767 „		
3.	195,5 „	0,1347 „	0,0689 „	99°	751 mm
4.	192,8 „	0,1268 „	0,0658 „		
5.	194 „	0,0824 „	0,0425 „		
6.	196 „	0,0804 „	0,0410 „		
7.	198,5 „	0,0637 „	0,0321 „		
8.	193 „	0,0587 „	0,0304 „		
9.	192 „	0,0359 „	0,0187 „		
10.	197 „	0,0213 „	0,0108 „		
11.	191,5 „	0,0184 „	0,0096 „	99,2°	753 mm
12.	189 „	0,0171 „	0,0090 „		
13.	188,5 „	0,0144 „	0,0076 „		
14.	190 „	0,0114 „	0,0060 „		
15.	192 „	0,0072 „	0,0037 „		
16.	195 „	0,0032 „	0,0016 „		
17.	191 „	0,0023 „	0,0012 „		
18.	186,6 „	0,0018 „	0,0010 „		
19.	185,7 „	0,0014 „	0,0007 „		
20.	189,5 „	0,0012 „	0,0006 „	99,2°	752 mm
21.	188 „	0,0006 „	0,0003 „		
22.	185 „	0,0006 „	0,0003 „		
23.	187 „	0,0005 „	0,0002 „		
24.	190,3 „	0,0004 „	0,0002 „		
25.	189,6 „	0,0003 „	0,0002 „		
26.	187,5 „	0,0003 „	0,0002 „	99,2°	752 mm
27.	191,3 „	0,0003 „	0,0002 „		

Nesslers Reagens gab schon beim vierundzwanzigsten Destillate keine Färbung (siehe S. 53) mehr. Es kann also als empfindliches Reagens auf Benzylmethylamin nicht angewandt werden.

Freie Säure wurde im Rückstande 0,418 g gefunden, berechnet aus der Benzylmethylaminmenge der Destillate 0,41877 g. Im Ganzen gingen 1,035 g oder 1,72 Prozent der Base des Neutralsalzes über in 27 Stunden mit 5179 cm³ Wasser. Das Verhältnis von Säure zu Base im Rückstande ist 1 : 0,9828.

Salzsaures Benzylmethylamin, $(C_6H_5CH_2NHCH_3)HCl = 157{,}5$.

Es wurden zur Destillation 78,75 g = 0,5 Grammmolekül in 250 cm³ Wasser gelöst (vergleiche schwefelsaures Benzylmethylamin auf S. 21):

Destillatnummer	Destillatmenge	Benzylmethylamingeh. ber. auf's ganze Destillat	Benzylmethylamingeh. gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	199,7 cm³	0,0313 g	0,0157 g		
2.	202 „	0,0202 „	0,0100 „		
3.	201 „	0,0155 „	0,0077 „		
4.	198 „	0,0106 „	0,0053 „	99,2°	752 mm
5.	190 „	0,0105 „	0,0055 „		
6.	200,5 „	0,0052 „	0,0026 „		
7.	197,8 „	0,0041 „	0,0021 „		
8.	195,6 „	0,0021 „	0,0011 „		
9.	196 „	0,0015 „	0,0007 „		
10.	198,5 „	0,0013 „	0,0006 „		
11.	195 „	0,0006 „	0,0003 „	99,2° bis 99,3°	753 mm
12.	193 „	0,0005 „	0,0003 „		
13.	194,5 „	0,0002 „	0,0001 „		

Freie Säure wurde 0,0314 g gefunden, berechnet aus der übergegangenen Basenmenge 0,03136 g.

Gesammtergebnis: 0,104 g oder 0,172 Prozent Base gingen in 13 Stunden mit 2562 cm³ Wasser über. Säure verhält sich zum Basenrest wie 1 : 0,99828.

Schwefelsaures Dibenzylamin, $[(C_6H_5CH_2)_2NH]_2H_2SO_4 = 492$.

Entsprechend der Auffassung des Benzylmethylamins als einmal phenyliertes Dimethylanilin, wurde Dibenzylamin als zweimal phenyliertes aufgefasst, was auch das Verhalten seiner Salze bei der Destillation rechtfertigte.

Es wurden demnach 246 g = 0,5 Grammmolekül schwefelsaures Salz in 500 cm³ Wasser gelöst. Die Destillation ergab folgende Werte:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Dibenzylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	Dibenzylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	210 cm³	0,3900 g	0,1857 g		
2.	200,5 „	0,1778 „	0,0887 „		
3.	198,5 „	0,1598 „	0,0805 „		
4.	191,3 „	0,1540 „	0,0805 „	99°	750,5 mm
5.	197 „	0,1576 „	0,0800 „		
6.	199 „	0,1506 „	0,0757 „		
7.	200 „	0,1310 „	0,0655 „		
8.	215 „	0,1092 „	0,0508 „		
9.	201,8 „	0,0672 „	0,0333 „		
10.	203 „	0,0356 „	0,0175 „		
11.	202 „	0,0355 „	0,0175 „		
12.	196,5 „	0,0394 „	0,0201 „	99°	751 mm
13.	193 „	0,0366 „	0,0189 „		
14.	194,8 „	0,0307 „	0,0158 „		
15.	195,5 „	0,0147 „	0,0075 „		
16.	192 „	0,0086 „	0,0045 „		
17.	208,5 „	0,0012 „	0,0006 „		
18.	198 „	0,0007 „	0,0004 „	99°	751 mm
19.	196,5 „	0,0004 „	0,0002 „		
20.	196 „	0,0003 „	0,0002 „		

Chlorkalklösung gab erst beim fünfundzwanzigsten Destillate keine weisse Trübung mehr.

Eine titrimetrische Bestimmung der freien Säure war unmöglich, weil der Rückstand stark braun gefärbt war, so dass ein Farbenumschlag nicht wahrnehmbar war.

Gesammtergebnis: In 20 Stunden gingen 1,701 oder 1,73 Prozent der Base des Neutralsalzes mit 3989 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,9827.

Salzsaures Dibenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_2NHHCl = 233{,}5$.

Eine Lösung von 116,75 g = 0,5 Grammmolekül in 250 cm³ Wasser ergab folgende Werte:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Dibenzylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	Dibenzylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	120 cm³	0,0226 g	0,0188 g		
2.	119,5 „	0,0157 „	0,0131 „		
3.	110,8 „	0,0108 „	0,0097 „		
4	112 „	0,0101 „	0,0080 „	99,5°	756 mm
5.	115 „	0,0079 „	0,0068 „		
6.	111,5 „	0,0068 „	0,0060 „		
7.	113 „	0,0058 „	0,0051 „		
8.	111 „	0,0029 „	0,0025 „		
9.	110 „	0,0015 „	0,0014 „		
10.	108,3 „	0,0007 „	0,0006 „	99,5°	755,5 mm
11.	105 „	0,0003 „	0,0003 „		
12.	107,5 „	0,0002 „	0,0002 „		

Chlorkalklösung gab beim sechzehnten Destillate keine Trübung mehr.

Die freie Säure konnte auch hier wegen der Färbung im Rückstande nicht bestimmt werden.

Gesammtergebnis: 0,0853 g oder 0,173 Prozent Base gehen in 12 Stunden mit 1344 cm³ Wasser über. Wäre 1 Grammmolekül in 500 cm³ gelöst gewesen, so wäre offenbar auch wieder die doppelte Menge Dibenzylamin übergegangen, also 0,1706 g. Im Rückstande verhält sich die Säure zum Basenrest wie 1 : 0,99827.

Schwefelsaures Anilin, $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4 = 284$.

Es wurden 71 g = 0,25 Grammmolekül in 500 cm³ Wasser gelöst und in der seitherigen Weise der Destillation unterworfen, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Anilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Anilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	257 cm³	5,6400 g	2,5830 g	99,2°	752,5 mm
2.	247 „	3,2680 „	1,3230 „		
3.	263 „	2,0724 „	0,7880 „		
4.	240,6 „	1,3310 „	0,5544 „	99,4°	755 mm
5.	244,8 „	1,3450 „	0,5512 „		
6.	235 „	1,2250 „	0,5213 „		
7.	298 „	1,3300 „	0,4460 „		
8.	271,5 „	0,6082 „	0,2240 „	99,2°	753 mm
9.	301 „	0,5906 „	0,1962 „		
10.	303 „	0,2140 „	0,0706 „		
11.	276 „	0,1704 „	0,0617 „		
12.	326,5 „	0,1666 „	0,0510 „		
13.	301,5 „	0,1425 „	0,0473 „	99°	748 mm
14.	286 „	0,1216 „	0,0425 „		
15.	236 „	0,0944 „	0,0400 „		
16.	316,5 „	0,0868 „	0,0274 „		
17.	324 „	0,0694 „	0,0214 „		
18.	330 „	0,0582 „	0,0176 „		
19.	311 „	0,0470 „	0,0151 „	99,1°	750 mm
20,	305 „	0,0365 „	0,0119 „		
21.	311,5 „	0,0324 „	0,0104 „		
22.	333 „	0,0294 „	0,0088 „		
23.	351 „	0,0277 „	0,0079 „	99°	749 mm
24.	330 „	0,0239 „	0,0072 „		
25.	353 „	0,0256 „	0,0073 „		
26.	364 „	0,0252 „	0,0069 „		
27.	330 „	0,0177 „	0,0054 „		
28.	338 „	0,0150 „	0,0044 „	99,2°	752 mm
29.	354 „	0,0134 „	0,0038 „		
30.	343,5 „	0,0108 „	0,0031 „		
31.	310 „	0,0098 „	0,0031 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Anilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Anilingehalt gef. in 100 cm^3	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
32.	312 cm^3	0,0098 g	0,0031 g		
33.	333 „	0,0084 „	0,0025 „	99°	748,5 mm
34.	324,5 „	0,0083 „	0,0025 „		
35.	335,7 „	0,0074 „	0,0022 „		
36.	336 „	0,0064 „	0,0019 „		
37.	342,5 „	0,0054 „	0,0016 „	99,2° bis	753,5
38.	370 „	0,0027 „	0,0007 „	99,4°	mm
39.	318 „	0,0014 „	0,0004 „		
40.	347 „	0,0003 „	0,0001 „	99,2°	752 mm

Die folgenden Destillate gaben noch bis zum fünfundfünfzigsten Chlorkalkreaktion. Die anfangs farblose Lösung des Salzes färbte sich beim Kochen nach und nach tief violett.

Das Gesammtergebnis ist folgendes: 18,9 g oder 40 Prozent des Anilingehaltes des Neutralsalzes gehen mit 13310 cm^3 Wasser in 40 Stunden über. Im Rückstande verhält sich die Säure zum Basenrest, wenn, wie bei den aliphatischen Salzen ein Äquivalent Säure gleich 1 gesetzt wird, wie 1 : 0,59.

Es wurde noch eine zweite Untersuchung dieses Salzes vorgenommen und zwar diesmal mit einer Lösung von 0,125 Grammmolekül in 250 cm^3 Wasser. (Siehe hierüber auch das Versuchsverfahren S. 6). In diesem Falle betrug die übergegangene Menge Anilin 9,4542 g, also mit grosser Annäherung die Hälfte der bei der ersten Untersuchung übergegangenen Base. Es erscheint demnach gerechtfertigt, wenn man annimmt, dass bei der Destillation der halben Menge Lösung auch genau die Hälfte der Base übergeht die bei der Anwendung der doppelten Menge gleicher Konzentration überdestillieren würde.

Salzsaures Anilin, $(C_6H_5NH_2)HCl = 129{,}5$.

Gelöst wurden 64,75 g = 0,5 Grammmolekül in 500 cm³ Wasser:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Anilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Anilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	239 cm³	0,9942 g	0,4160 g		
2.	260,5 „	0,4116 „	0,1580 „	99,2° bis	753,5
3.	270 „	0,2680 „	0,0992 „	99,3°	mm
4.	282 „	0,0933 „	0,0331 „		
5.	281 „	0,0174 „	0,0063 „		
6.	240 „	0,0121 „	0,0050 „		
7.	192 „	0,0091 „	0,0047 „	99,2°	752
8.	228 „	0,0072 „	0,0032 „		mm
9.	254 „	0,0080 „	0,0031 „		
10.	321,5 „	0,0081 „	0,0025 „		
11.	291,5 „	0,0046 „	0,0016 „		
12.	278,5 „	0,0044 „	0,0016 „		743,5
13.	287,5 „	0,0023 „	0,0008 „	98,8°	mm
14.	275,5 „	0,0011 „	0,0004 „		
15.	280 „	0,0006 „	0,0002 „		
16.	273,8 „	0,0003 „	0,0001 „		

Erst beim achtunddreissigsten Destillate gab Chlorkalklösung keine violette Färbung mehr. Der Rückstand war nach beendeter Destillation ebenfalls dunkelviolett gefärbt.

Gesammtergebnis: 1,843 g oder 4 Prozent der Base des Neutralsalzes gehen in 16 Stunden mit 4255 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zum Basenrest wie 1 : 0,96.

Auch hier wurde eine zweite Untersuchung vorgenommen mit der Hälfte der Lösungsmenge der ersten Destillation, deren Ergebnis war, dass 0,9204 g Anilin übergingen, also wieder angenähert die Hälfte der Basenmenge der ersten Untersuchung.

Schwefelsaures Methylanilin, $(C_6H_5NHCH_3)_2H_2SO_4 = 312$.

52,167 g = 0,167 Grammmolekül wurden in 333,5 cm³ Wasser gelöst, wobei die Destillation folgende Werte ergab:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Methylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Methylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	256,5 cm³	9,4112 g	3,6692 g		
2.	246 „	2,6814 „	1,0900 „		
3.	222 „	1,2432 „	0,5600 „	99,8°	761,5 mm
4.	202,5 „	0,9720 „	0,4800 „		
5.	202 „	0,4525 „	0,2240 „		
6.	202 „	0,4040 „	0,2000 „		
7.	198 „	0,3663 „	0,1850 „		
8.	208,5 „	0,2731 „	0,1310 „	99,8°	761,5 mm
9.	212 „	0,2617 „	0,1230 „		
10.	226,5 „	0,2356 „	0,1040 „		
11.	202 „	0,1777 „	0,0880 „		
12.	194 „	0,0873 „	0,0450 „	100°	765 mm
13.	190 „	0,0859 „	0,0452 „		
14.	186 „	0,0763 „	0,0410 „		
15.	183,5 „	0,0698 „	0,0377 „		
16.	214 „	0,0638 „	0,0290 „	100°	765 mm
17.	222 „	0,0511 „	0,0230 „		
18.	227 „	0,0254 „	0,0112 „		
19.	198 „	0,0188 „	0,0095 „		
20.	170 „	0,0127 „	0,0075 „		
21.	200 „	0,0090 „	0,0045 „	99,8°	761,5 mm
22.	190 „	0,0038 „	0,0020 „		
23.	210 „	0,0031 „	0,0015 „		
24.	215,5 „	0,0017 „	0,0008 „		
25.	200 „	0,0012 „	0,0006 „	99,8°	761,5 mm
26.	191 „	0,0006 „	0,0003 „		

Chlorkalklösung zeigte noch bis zum fünfunddreissigsten Destillate einen geringen Methylanilingehalt an (siehe S. 53). Die anfangs nur schwach grünlich gefärbte Lösung nahm beim Kochen eine tief dunkelgrüne Farbe an. Die überge-

gangene Base schwamm anfangs in dicken Tropfen auf dem Destillatwasser. Um eine gleichartige Lösung zu erhalten, wurde eine gemessene Menge Salzsäure zugegeben, worauf die Tropfen in Lösung gingen. Dasselbe gilt für alle folgenden in Wasser schwer löslichen Basen.

Gesammtergebnis: In 26 Stunden gehen 5370 cm^3 Wasser 16,99 g oder 48 Prozent Methylanilin über. Wäre 0,25 Grammmolekül gelöst gewesen, so wären 25,5 g übergegangen. Säure zum Basenrest wie 1 : 0,524.

Salzsaures Methylanilin, $(C_6H_5NHCH_3)HCl = 143{,}5$.

71,75 g = 0,5 Grammmolekül wurden in 500 cm^3 Wasser gelöst:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Methylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Methylanilingehalt gef. in 100 cm^3	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	200 cm^3	0,3874 g	0,1937 g	100°	762,5 mm
2.	176 „	0,1730 „	0,0972 „		
3.	182 „	0,1179 „	0,0648 „		
4.	171 „	0,1108 „	0,0648 „	99,4°	755 mm
5.	178 „	0,1153 „	0,0648 „		
6.	165,5 „	0,1072 „	0,0648 „		
7.	180 „	0,1166 „	0,0648 „		
8.	196 „	0,1270 „	0,0648 „		
9.	225 „	0,1348 „	0,0599 „	99,2°	752,5 mm
10.	224 „	0,1234 „	0,0551 „		
11.	225,5 „	0,1195 „	0,0530 „		
12.	240 „	0,1240 „	0,0519 „		
13.	214 „	0,1113 „	0,0520 „	99,1°	
14.	224 „	0,1064 „	0,0475 „		
15.	210 „	0,0951 „	0,0453 „		
16.	224 „	0,0894 „	0,0350 „		
17.	205,5 „	0,0399 „	0,0194 „	99,1°	752 mm
18.	198 „	0,0328 „	0,0166 „		
19.	213 „	0,0276 „	0,0129 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Methylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Methylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
20.	226 cm³	0,0203 g	0,1297 g		
21.	186 „	0,0241 „	0,1296 „	99,5°	755 mm
22.	205 „	0,0266 „	0,1296 „		
23.	150 „	0,0097 „	0,0648 „		
24.	154 „	0,0050 „	0,0324 „		
25.	146 „	0,0023 „	0,0155 „	99,5°	755 mm
26.	150 „	0,0008 „	0,0005 „		
27.	155 „	0,0004 „	0,0250 „		
28.	147 „	0,0002 „	0,0150 „	99,5°	755 mm

Das dreiunddreissigste Destillat zeigte keine Chlorkalkreaktion mehr. Die Farbe des Rückstandes war wie die beim schwefelsauren Salz.

Gesammtergebnis: 2,53 g oder 4,74 Prozent der Base des Neutralsalzes gingen in 28 Stunden mit 5487,5 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zum Basenrest wie 1 : 0,9526.

Schwefelsaures Äthylanilin, $(C_6H_5NHC_2H_5)_2H_2SO_4 = 340$.

34 g = 0,1 Grammmolekül wurden in 200 cm³ Wasser gelöst. Es schwammen schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Tropfen freier Base auf der Lösung. Die Destillation ergab folgende Werte:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Aethylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Aethylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	180 cm³	7,3867 g	4,1038 g		
2.	182,5 „	2,1141 „	1,1584 „		
3.	146,5 „	0,9460 „	0,6457 „		
4.	184 „	0,6649 „	0,3613 „	99°	747 mm
5.	188 „	0,5236 „	0,2785 „		
6.	196 „	0,3616 „	0,1845 „		
7.	186 „	0,2697 „	0,1450 „		

Destillat-nummer	Destillatmenge	Aethylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Aethylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
8.	179,5 cm³	0,1380 g	0.0769 g		
9.	166 „	0,1159 „	0,0698 „		
10.	197 „	0,1212 „	0,0615 „	99°	747 mm
11.	176 „	0,0646 „	0,0367 „		
12.	171 „	0,0263 „	0,0154 „		
13.	185 „	0,0142 „	0,0077 „		
14.	175 „	0,0108 „	0,0063 „		
15.	180 „	0,0072 „	0,0040 „		
16.	186 „	0,0041 „	0,0022 „	99°	747 mm
17.	170 „	0,0014 „	0,0008 „		
18.	180 „	0,0007 „	0,0004 „		
19.	165 „	0,0003 „	0,0002 „		

Beim dreiundzwanzigsten Destillate gab Chlorkalk keine Trübung mehr. Der Rückstand war dunkelrot gefärbt.

Gesammtergebnis: 12,77 g oder 53 Prozent Äthylanilin gingen in 19 Stunden mit 3394 cm³ Wasser über. Bei Anwendung einer Lösung von 0,25 Grammmolekül in 500 cm³ Wasser wären demzufolge 31,9 g übergegangen. Das Verhältnis von Säure zum Basenrest im Rückstande ist 1 : 0,473.

Salzsaures Äthylanilin, $(C_6H_5NHC_2H_5)HCl = 157,5$.

78,75 g = 0,5 Grammmolekül wurden in 500 cm³ Wasser gelöst. Die Vorlagen wurden hierbei, wie bereits erwähnt, alle 30 Min. gewechselt:

Destillat-nummer	Destillatmenge	Aethylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Aethylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1,	108 cm³	0,6681 g	0,6186 g		
2.	120 „	0,3133 „	0,2611 „		
3.	115 „	0,2516 „	0,2188 „	99°	749,5 mm
4.	98 „	0,1813 „	(0,1850)* „		
5.	94 „	0,1344 „	(0,1400)* „		
6.	102 „	0,1428 „	0,1400 „		

*) (—) = berechnet.

Destillat-nummer	Destillat-menge	Äthylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Äthylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
7.	95,5 cm³	0,1337 g	(0,1400)* g		
8.	100 „	0,1300 „	0,1300 „		
9.	91 „	0,1069 „	(0,1175)* „	99,4°	775 mm
10.	83 „	0,0904 „	(0,1089)* „		
11.	120 „	0,1158 „	0,0965 „		
12.	106 „	0,0940 „	0,0940 „		
13.	107,5 „	0,0924 „	0,0860 „		
14.	104 „	0,0811 „	0,0780 „		
15.	101 „	0,0788 „	0,0780 „	99,5°	757 mm
16.	129 „	0,1019 „	0,0790 „		
17.	106,5 „	0,0831 „	0,0780 „		
18.	120 „	0,0810 „	0,0675 „		
19.	130 „	0,0719 „	0.0553 „		
20.	105,5 „	0,0559 „	0,0530 „		
21.	114 „	0,0608 „	0,0533 „		762,5 mm
22.	120 „	0,0628 „	0,0523 „	100°	
23.	132 „	0,0330 „	0,0250 „		
24.	120 „	0,0089 „	0,0074 „		
25.	111,5 „	0,0083 „	0,0074 „		
26.	115 „	0,0063 „	0,0052 „		
27.	120 „	0,0036 „	0,0030 „		
28.	118 „	0,0018 „	0,0015 „	99,4°	755 mm
29.	122 „	0,0008 „	0,0007 „		
30.	120 „	0,0002 „	0,0002 „		

Destillat No. 35 gab keine Farbenreaktion mehr. Der Rückstand war ebenfalls dunkelrot gefärbt.

Gesammtergebnis 3,195 g oder 5,28 Prozent Äthylanilin gehen in 15 Stunden mit 3284,5 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,9472.

Schwefelsaures Dimethylanilin, $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2H_2SO_4 = 304$.

85 g = 0,25 Grammmolekül wurden in 500 cm³ Wasser gelöst:

*) (—) = berechnet.

Destillat-nummer	Destillat-menge	Dimethylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Dimethylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	342 cm³	4,9867 g	1,4581 g		
2.	286 „	1,4334 „	0,5012 „		
3.	312,5 „	0,8585 „	0,2747 „	99°	747 mm
4.	278 „	0,7197 „	0,2589 „		
5.	270 „	0,6181 „	0,2289 „		
6.	297 „	0,5701 „	0,1919 „		
7.	271 „	0,4601 „	0,1698 „		
8.	260 „	0,3846 „	0,1479 „	98,9°	745,5 mm
9.	328,5 „	0,3587 „	0,1092 „		
10.	343 „	0,3117 „	0,0909 „		
11.	314 „	0,1947 „	0,0620 „		
12.	328 „	0,0150 „	0,0046 „		
13.	334 „	0,0118 „	0,0035 „	99°	748 mm
14.	321 „	0,0113 „	0,0035 „		
15.	306 „	0,0086 „	0,0028 „		
16.	300 „	0,0053 „	0,0018 „		
17.	282 „	0,0048 „	0,0017 „	98,9°	746,5 mm
18.	365 „	0,0029 „	0,0008 „	bis 99°	
19.	317 „	0,0021 „	0,0006 „		
20.	347 „	0,0012 „	0,0003 „		
21.	362 „	0,0008 „	0,0002 „	99,1°	750 mm
22.	290 „	0,0003 „	0,0001 „		

Chlorkalklösung gab beim einunddreissigsten Destillate keine Färbung mehr. Die anfangs hellgrüne Lösung ging während der Destillation in eine dunkelgrüne über.

Gesammtergebnis: 10,86 g oder 18 Prozent Base gehen in 22 Stunden mit 8444 cm³ Wasser über. Das Verhältnis von Säure zum Basenrest ist 1 : 0,82.

Salzsaures Dimethylanilin, $[C_6H_5N(CH_3)_2]HCl = 157{,}5$.

Die Lösung enthielt 78,75 g = 0,5 Grammmolekül:

Destillat-nummer	Destillatmenge	Dimethylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Dimethylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	221 cm³	0,3300 g	0,1493 g	99°	745,5 mm
2.	212 „	0,2063 „	0,0975 „		
3.	187 „	0,0817 „	0,0437 „		
4.	195 „	0,0726 „	0,0372 „		
5.	200 „	0,0676 „	0,0338 „		
6.	220 „	0,0603 „	0,0274 „	99°	745,5 mm
7.	240 „	0,0423 „	0,0176 „		
8.	257 „	0,0443 „	0,0172 „		
9.	330 „	0,0451 „	0,0137 „	99°	746 mm
10.	293 „	0,0399 „	0,0136 „		
11.	314 „	0,0428 „	0,0136 „		
12.	324 „	0,0439 „	0,0135 „		
13.	215 „	0,0210 „	0,0097 „		
14.	207 „	0,0144 „	0,0070 „		
15.	280 „	0,0010 „	0,0004 „	99°	746 mm
16.	317 „	0,0010 „	0,0003 „		
17.	351,5 „	0,0007 „	0,0002 „		
18.	240 „	0,0002 „	0,0001 „		

Chlorkalk gab bis Destillat 30 Farbenreaktion. Die Lösung war vor und nach der Destillation wie bei dem schwefelsauren Salze S. 33 gefärbt.

Gesammtergebnis: 1,078 g oder 1,78 Prozent der Basenmenge des Neutralsalzes gehen in 18 Stunden mit 11230 cm³ Wasser über. Das Verhältnis von Säure zu Base im Rückstande ist 0,9822.

Schwefelsaures Diäthylanilin, $[C_6H_5N(C_2H_5)_2]_2H_2SO_4 = 396$.

In Lösung befand sich wieder 0,25 Grammmolekül = 99 g:

Destillat-nummer	Destillatmenge	Diäthylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Diäthylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	204 cm³	5,1408 g	2,5200 g	100°	763 mm
2.	200 „	1,1660 „	0,5830 „		
3.	204 „	1,1322 „	0,5550 „		
4.	209 „	1,0224 „	0,4892 „		

Destillat-nummer	Destillatmenge	Diäthylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Diäthylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
5.	239 cm³	0,9297 g	0,3890 g		
6.	253,5 „	0,9271 „	0,3657 „		
7.	245 „	0,8413 „	0,3434 „	100°	762 mm
8.	200 „	0,6160 „	0,3080 „		
9.	200 „	0,5702 „	0,2851 „		
10.	237 „	0,6162 „	0,2600 „		
11.	236,5 „	0,5061 „	0,2140 „	100°	763 mm
12.	200 „	0,3564 „	0,1782 „		
13.	138 „	0,2346 „	0,1700 „		
14.	134 „	0,2084 „	0,1555 „		
15.	124,8 „	0,1945 „	0,1522 „	99,9°	760 mm
16.	114 „	0,1686 „	0,1479 „		
17.	139 „	0,2027 „	0,1458 „		
18.	140,8 „	0,1904 „	0,1352 „		
19.	141,5 „	0,1698 „	0,1200 „	101°	765 mm
20.	136 „	0,1598 „	0,1175 „		
21.	149 „	0,1673 „	0,1123 „		
22.	134,9 „	0,1355 „	0,1004 „		
23.	121,5 „	0,1220 „	0,1004 „		
24.	116 „	0,1278 „	0,1102 „	99,5°	756 mm
25.	145 „	0,1503 „	0,1037 „		
26.	140 „	0,1400 „	0,1000 „		
27.	134,5 „	0,1220 „	0,0907 „		
28.	137 „	0,1167 „	0,0852 „		743,5
29.	131 „	0,1019 „	0,0778 „	98,8°	mm
30.	146 „	0,1103 „	0,0755 „		
31.	142 „	0,1037 „	0,0730 „		
32.	131,3 „	0,0936 „	0,0713 „		
33.	137 „	0,0884 „	0,0645 „	98,9°	734 mm
34.	152 „	0,0945 „	0,0622 „		
35.	145 „	0,0897 „	0,0619 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Diäthylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Diäthylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
36.	146 cm³	0,0899 g	0,0616 g		
37.	130 „	0,0760 „	0,0584 „		
38.	146 „	0,0851 „	0,0583 „	99°	747 mm
39.	141 „	0,0747 „	0,0530 „		
40.	150,3 „	0,0779 „	0,0518 „		
41.	153 „	0,0490 „	0,0320 „		
42.	158,6 „	0,0238 „	0,0150 „		
43.	155 „	0,0132 „	0,0085 „		
44.	147,5 „	0,0089 „	0,0060 „	99,1°	750 mm
45.	146 „	0,0049 „	0,0033 „		
46.	146 „	0,0031 „	0,0021 „		
47.	148 „	0,0022 „	0,0015 „		
48.	150,5 „	0,0014 „	0,0009 „		
49.	151 „	0,0008 „	0,0005 „	99,2°	752 mm
50.	150 „	0,0005 „	0,0003 „		
51.	141 „	0,0004 „	0,0003 „		
52.	140 „	0,0001 „	0,0001 „		

Destillat 56 gab keine Chlorkalkreaktion mehr. Rückstand wurde grün.

Gesammtergebnis: 17,62 g oder 24 Prozent Base gehen in 52 Stunden mit 8262 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,762.

Salzsaures Diäthylanilin, $[C_6H_5N(C_2H_5)_2]HCl = 185{,}5$.

Die Lösung von 500 cm³ enthielt 92,75 g = 0,5 Grammmolekül:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Diäthylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Diäthylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	159 cm³	0,2188 g	0,1376 g		
2.	168 „	0,1808 „	0,1076 „		
3.	170 „	0,1812 „	0,1070 „	98,8°	743,5 mm
4.	171 „	0,2146 „	0,1255 „		
5.	181 „	0,1878 „	0,1038 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Diäthylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Diäthylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
6.	160 cm³	0,1597 g	0,0998 g		
7.	160 „	0,1230 „	0,0769 „		
8.	150 „	0,0897 „	0,0598 „		
9.	160 „	0,0861 „	0,0538 „	99°	747 mm
10.	163 „	0,0877 „	0,0538 „		
11.	176 „	0,0947 „	0,0538 „		
12.	166,5 „	0,0896 „	0,0538 „		
13.	178 „	0,0958 „	0,0538 „		
14.	170 „	0,0392 „	0,0231 „		
15.	188 „	0,0274 „	0,0146 „	99°	747 mm
16.	176 „	0,0135 „	0,0077 „		
17.	175,5 „	0,0108 „	0,0061 „		
18.	185 „	0,0046 „	0,0025 „		
19.	190 „	0,0016 „	0,0008 „		
20.	190 „	0,0010 „	0,0005 „	99°	748 mm
21.	180 „	0,0002 „	0,0001 „		

Erst das achtunddreissigste Destillat gab mit Chlorkalklösung keine Färbung mehr. Der Rückstand war ebenfalls grün gefärbt.

Gesammtergebnis: 1,75 g oder 2,35 Prozent der Base des Neutralsalzes gehen in 21 Stunden mit 5874 cm³ Wasser über. Das Verhältnis der Äquivalente Säure zu Base im Rückstande ist 1 : 0,9767.

Schwefelsaures Benzylanilin, $(C_6H_5CH_2NHC_6H_5)_2H_2SO_4 = 464$.

Auf der Lösung von 116 g = 0,25 Grammmolekül in 500 cm³ Wasser schied sich freie Base in dicken Tropfen schon bei gewöhnlicher Temperatur ab:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Benzylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Benzylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	210,5 cm³	13,8477 g	6,5785 g	99°	750,5 mm
2.	209 „	10,1919 „	4,8765 „		
3.	198,8 „	5,7600 „	2,8974 „		
4.	199,5 „	5,1228 „	2,5678 „		
5.	195 „	1,9478 „	0,9989 „		
6.	196 „	1,7183 „	0,8767 „	99°	751 mm
7.	194,8 „	1,6686 „	0,8566 „		
8.	199 „	0,9044 „	0,4545 „		
9.	197 „	0,8964 „	0,4550 „		
10.	194,5 „	0,7327 „	0,3767 „		
11.	200 „	0,3140 „	0,1570 „		
12.	197,5 „	0,1973 „	0,0998 „	99°	751 mm
13.	196 „	0,1482 „	0,0756 „		
14.	193,8 „	0,1453 „	0,0750 „		
15.	192,5 „	0,0837 „	0,0435 „		
16.	190 „	0,0338 „	0,0178 „	99°	751 mm
17.	195 „	0,0154 „	0,0079 „		
18.	194,5 „	0,0109 „	0,0056 „		
19.	192,8 „	0,0108 „	0,0056 „	99°	751 mm
20.	196 „	0,0114 „	0,0058 „		
21.	197 „	0,0102 „	0,0052 „		
22.	195,5 „	0,0062 „	0,0032 „		
23.	191,8 „	0,0054 „	0,0028 „	99°	750 mm
24.	192,6 „	0,0042 „	0,0022 „		
25.	191 „	0,0017 „	0,0009 „		
26.	194 „	0,0014 „	0,0007 „		
27.	195,5 „	0,0013 „	0,0007 „	99°	750 mm
28.	192,5 „	0,0007 „	0,0004 „		
29.	193 „	0,0004 „	0,0002 „		

Chlorkalklösung gab schon nach dem ersten Destillate keine Trübung mehr (siehe S. 53), ist also als empfindliches Reagens auf Benzylanilin unbrauchbar. Der Rückstand war braun gefärbt.

Gesammtergebnis: 44,01 g oder 48 Prozent der Base des Neutralsalzes gehen in 29 Stunden mit 5685 cm³ Wasser über. Das Verhältnis von Säure zum Basenrest ist 1 : 0,52.

Salzsaures Benzylanilin, $(C_6H_5CH_2NHC_6H_5).HCl = 219,5$.

109,75 g = 0,5 Grammmolekül wurden in 500 cm³ Wasser gelöst:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Benzylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Benzylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	202 cm³	0,6068 g	0,3003 g		
2.	200,8 „	0,5329 „	0,2653 „	99,3°	753,5 mm
3.	201 „	0,4257 „	0,2117 „		
4.	198 „	0,4100 „	0,2160 „		
5.	199,5 „	0,3276 „	0,1642 „		
6.	195 „	0,3578 „	0,1834 „		
7.	194 „	0,3478 „	0,1792 „	99,2°	752 mm
8.	192 „	0,3458 „	0,1801 „		
9.	196 „	0,2478 „	0,1269 „		
10.	197,3 „	0,1998 „	0,1012 „		
11.	195,5 „	0,1970 „	0,1007 „		
12.	189 „	0,1853 „	0,0980 „		
13.	188,8 „	0,1567 „	0,0929 „	99,2°	752 mm
14.	191 „	0,1489 „	0,0780 „		
15.	192,5 „	0,1480 „	0,0768 „		
16.	193 „	0,1236 „	0,0640 „		
17.	190 „	0,1175 „	0,0618 „		
18.	187,8 „	0,1165 „	0,0620 „	99,2°	752,5 mm
19.	190,8 „	0,1200 „	0,0628 „		
20.	196,5 „	0,1165 „	0,0592 „		
21.	192 „	0,0765 „	0,0398 „		
22.	192 „	0,0326 „	0,0169 „	99,1°	750 mm
23.	189,5 „	0,0217 „	0,0114 „		
24.	186 „	0,0098 „	0,0052 „		
25.	187,3 „	0,0055 „	0,0029 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Benzylanilingehalt ber. auf's ganze Destillat	Benzylanilingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
26.	190,3 cm³	0,0042 g	0,0022 g		
27.	191,5 „	0,0028 „	0,0019 „		
28.	193 „	0,0015 „	0,0007 „	99°	748 mm
29.	195 „	0,0008 „	0,0004 „		
30.	191 „	0,0006 „	0,0003 „		
31.	188 „	0,0005 „	0,0003 „		
32.	185 „	0,0002 „	0,0001 „	99°	748 mm
33.	191,5 „	0,0002 „	0,0001 „		

Der Rückstand war nach beendeter Destillation ebenfalls braun gefärbt.

Gesammtergebnis: 4,4102 g oder 4,8 Prozent der Base des Neutralsalzes gehen in 34 Stunden mit 6554 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,952.

Schwefelsaures p-Toluidin, $[C_6H_4(CH_3)NH_2]_2H_2SO = 312$.

78 g = 0,25 Grammmolekül wurden in 500 cm³ Wasser gelöst. Die Destillation ergab folgende Werte:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Toluidingehalt ber. auf's ganze Destillat	Toluidingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	225,5 cm³	0,6991 g	0,3100 g		
2.	199,8 „	0,5214 „	0,2610 „		
3.	280 „	0,6472 „	0,2911 „	99°	747 mm
4.	299 „	0,5765 „	0,1928 „		
5.	234 „	0,4513 „	0,1929 „		
6.	224,5 „	0,4330 „	0,1929 „		
7.	214,8 „	0,3203 „	0,1491 „		
8.	232 „	0,3979 „	0,1715 „	99,1°	751 mm
9.	227,5 „	0,3732 „	0,1640 „		
10.	240 „	0,3937 „	0,1640 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Toluidingehalt ber. auf's ganze Destillat	Toluidingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
11.	216 cm³	0,3544 g	0,1640 g		
12.	219 „	0,3429 „	0,1566 „		
13.	222,2 „	0,3479 „	0,1566 „	99,1°	750,5 mm
14.	246 „	0,3668 „	0,1491 „		
15.	238 „	0,3549 „	0,1491 „		
16.	280 „	0,4174 „	0,1491 „		
17.	270 „	0.4026 „	0,1491 „		
18.	228 „	0,3400 „	0,1491 „	99,1°	750,5 mm
19.	228 „	0,3400 „	0,1491 „		
20.	250 „	0,3728 „	0,1491 „		
21.	235 „	0,3154 „	0,1342 „		
22.	225,8 „	0,3030 „	0,1342 „		
23.	219 „	0,2939 „	0,1342 „	99,1°	751 mm
24.	210,5 „	0,2619 „	0,1193 „		
25.	233 „	0,2780 „	0,1193 „		
26.	221 „	0,2636 „	0,1193 „		
27.	230 „	0,2744 „	0,1193 „		
28.	228,2 „	0,2722 „	0,1193 „	99,1°	751 mm
29.	227,5 „	0,2740 „	0,1193 „		
30.	222 „	0,2648 „	0,1193 „		
31.	231 „	0,2756 „	0,1193 „	99,1°	750 mm
32.	228 „	0,2040 „	0,0895 „		
33.	227 „	0,2031 „	0,0895 „		
34.	219,8 „	0,1967 „	0,0895 „		
35.	220,5 „	0,1973 „	0,0895 „	99,1°	750 mm
36.	229,8 „	0,2056 „	0,0895 „		
37.	215 „	0,1924 „	0,0895 „		
38.	216 „	0,1933 „	0,0895 „		
39.	217,5 „	0,1622 „	0,0746 „	99,1°	750 mm
40.	221,8 „	0,1654 „	0,0746 „		
41.	223 „	0,1330 „	0,0596 „		
42.	223 „	0,0596 „	0,0596 „		
43.	230 „	0,0373 „	0,0373 „	99,1°	750 mm
44.	225,5 „	0,0223 „	0,0223 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Toluidingehalt ber. auf's ganze Destillat	Toluidingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
45.	228,8 cm³	0,0512 g	0,0224 g		
46.	224 „	0,0417 „	0,0186 „		
47.	225 „	0,0335 „	0,0149 „	99°	748 mm
48.	221,5 „	0,0330 „	0,0149 „		
49.	221 „	0,0247 „	0,0112 „		
50.	222 „	0,0132 „	0,0059 „		
51.	227 „	0,0085 „	0,0037 „	99°	748,5 mm
52.	226,3 „	0,0067 „	0,0023 „		
53.	224 „	0,0042 „	0,0019 „		
54.	223,8 „	0,0033 „	0,0015 „		
55.	222,5 „	0,0016 „	0,0007 „		
56.	230 „	0,0012 „	0,0005 „	99°	748 mm
57.	225 „	0,0012 „	0,0005 „		
58.	229 „	0,0007 „	0,0003 „		
59.	226 „	0,0007 „	0,0003 „		
60.	219 „	0,0007 „	0,0003 „		
61.	217,5 „	0,0002 „	0,0001 „	99°	749 mm
62.	223 „	0,0002 „	0,0001 „		
63.	220 „	0,0002 „	0,0001 „		

Der Rückstand war braunrot gefärbt.

Gesammtergebnis: 14,12 g oder 27 Prozent Base gingen in 63 Stunden mit 14219 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,73.

Salzsaures p-Toluidin, $(C_6H_4CH_3NH_2)HCl = 143,5$.

71,75 g = 0,5 Grammmolekül wurden in 500 cm³ Wasser gelöst:

Destillat-nummer	Destillat-menge	Toluidingehalt ber. auf's ganze Destillat	Toluidingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	139,5 cm³	0,1513 g	0,1085 g		
2.	164 „	0,0887 „	0,0541 „	98,6°	
3.	186 „	0,1317 „	0,0708 „	bis 98,8°	746 mm
4.	199 „	0,1339 „	0,0671 „		
5.	225,8 „	0,1357 „	0,0596 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	Toluidingehalt ber. auf's ganze Destillat	Toluidingehalt gef. in 100 cm	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
6.	228,3 cm³	0,1366 g	0,0598 g		
7.	176 „	0,1053 „	0,0598 „		
8.	247 „	0,1478 „	0,0598 „	98,2°	736 mm
9.	238 „	0,1424 „	0,0598 „		
10.	230 „	0,1051 „	0,0457 „		
11.	200 „	0,0533 „	0,0266 „		
12.	200 „	0,0175 „	0,0087 „		
13.	200 „	0,0090 „	0,0045 „	98,2°	763 mm
14.	199,5 „	0,0051 „	0,0025 „		
15.	186 „	0,0056 „	0,0030 „		
16.	210 „	0,0054 „	0,0026 „		
17.	201,3 „	0,0038 „	0,0019 „		
18.	202,5 „	0,0020 „	0,0018 „	98,6°	745 mm
19.	200,8 „	0,0016 „	0,0000 „		
20.	190 „	0,0012 „	0,0006 „		
21.	160 „	0,0010 „	0,0006 „		
22.	164,5 „	0,0008 „	0,0005 „	98,6°	745 mm
23.	172 „	0,0003 „	0,0002 „		
24.	165 „	0,0002 „	0,0001 „		

Der Rückstand war wie beim Sulfat braunrot gefärbt.

Gesammtergebnis: 1,385 g oder 2,6 Prozent der Base des Neutralsalzes gehen in 24 Stunden mit 4686 cm³ Wasser über. Im Rückstande verhält sich Säure zu Base wie 1 : 0,974.

Die Untersuchung von schwefelsaurem Naphtylamin musste wegen der allzu geringen Löslichkeit unterbleiben.

Die Ergebnisse der Destillation von salzsaurem α- und β-Naphtylamin sind in den beiden folgenden Tabellen enthalten.

Salzsaures α-Naphtylamin, $(C_{10}H_7NH_2)HCl = 178{,}5$.

Es wurde eine Lösung von 22,318 g = 0,125 Grammmolekül in 125 cm³ Wasser verwandt:

Destillat-nummer	Destillat-menge	α-Naphtylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	α-Naphtylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	250 cm³	0,2213 g	0,0885 g	99,2°	752,3 mm
2.	251 „	0,2274 „	0,0866 „		
3.	250 „	0,2165 „	0,0845 „		
4.	232,5 „	0,1755 „	0,0755 „		
5.	230 „	0,1484 „	0,0645 „		
6.	225 „	0,1474 „	0,0655 „	98,9°	746 mm
7.	250 „	0,1625 „	0,0650 „		
8.	229 „	0,1315 „	0.0575 „		
9.	218,6 „	0,1202 „	0,0550 „		
10.	218 „	0,1199 „	0,0550 „		
11.	221 „	0,0840 „	0,0350 „	99°	748 mm
12.	216,5 „	0,0656 „	0,0300 „		
13.	214 „	0,0428 „	0,0200 „		
14.	213,8 „	0,0336 „	0,0156 „		
15.	212 „	0,0227 „	0,0107 „		
16.	213,5 „	0,0214 „	0,0100 „		
17.	202 „	0,0162 „	0,0080 „	99,1°	750 mm
18.	210 „	0,0138 „	0,0065 „		
19.	212 „	0,0075 „	0,0035 „		
20.	211 „	0,0045 „	0,0021 „		
21.	210 „	0,0036 „	0,0018 „	99,2°	753 mm
22.	215 „	0,0029 „	0,0013 „		
23.	210,5 „	0,0017 „	0,0008 „		
24.	220 „	0,0013 „	0,0006 „		
25.	225 „	0,0008 „	0,0004 „		
26.	210,6 „	0,0005 „	0,0002 „	99,1°	750,5 mm
27.	211 „	0,0004 „	0,0002 „		
28.	210 „	0,0002 „	0,0001 „		

Chlorkalk- und Eisenchloridlösung gaben schon beim neunundzwanzigsten Destillate keine Färbungen mehr. Die Farbe des Rückstandes war ein dunkeles Rotbraun.

Gesammtergebnis; 2,084 g oder 11,7 Prozent Naphtylamin gehen in 28 Stunden mit 6182 cm³ Wasser über. Hätte man 0,5 Grammmolekül in 500 cm³ gelöst gehabt, so wäre

die übergegangene Menge Naphtylamin offenbar 4 . 2,084 = 8,336 g gewesen. Im Rückstande ist das Verhältnis von Säure zu Base 1 : 0,883.

Salzsaures β-Naphtylamin, $(C_{10}H_7NH_2)HCl = 178,5$.

Von diesem Salze wurden 44,625 g = 0,25 Grammmolekül in 250 cm³ Wasser gelöst:

Destillatnummer	Destillatmenge	α-Naphtylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	α-Naphtylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
1.	154 cm³	0,1755 g	0,1173 g	99,1°	750,5 mm
2.	180 „	0,1595 „	0,0886 „		
3.	161 „	0,1487 „	0,0923 „		
4.	161 „	0,1460 „	0,0906 „		
5.	172 „	0,1490 „	0,0866 „	99,5°	756 mm
6.	196 „	0,1683 „	0,0858 „		
7.	238,5 „	0,1997 „	0,0837 „		
8.	185,5 „	0,1513 „	0,0826 „		
9.	200 „	0,1576 „	0,0788 „		
10.	202 „	0,1400 „	0,0693 „	99,6° bis 99,7°	757,5 mm
11.	192 „	0,1325 „	0,0690 „		
12.	174 „	0,1197 „	0,0688 „		
13.	224 „	0,1470 „	0,0656 „	99,7°	758,5 mm
14.	227,5 „	0,1387 „	0,0609 „		
15.	233 „	0,1486 „	0,0638 „		
16.	220 „	0,1400 „	0,0636 „		
17.	172,5 „	0,1018 „	0,0590 „		
18.	180,3 „	0,0951 „	0,0527 „		
19.	250 „	0,1303 „	0,0521 „	99,7°	758,5 mm
20.	216 „	0,1115 „	0,0516 „		
21.	225 „	0,1161 „	0,0516 „		
22.	240 „	0,1235 „	0,0514 „		
23.	168 „	0,0861 „	0,0512 „		

Destillat-nummer	Destillat-menge	β-Naphtylamingehalt ber. auf's ganze Destillat	β-Naphtylamingehalt gef. in 100 cm³	Temperatur im Dampfraum	Barometerstand
24.	230 cm³	0,1160 g	0,0504 g		
25.	237 „	0,1197 „	0,0505 „		
26.	212,5 „	0,1063 „	0,0501 „	94,4°	755 mm
27.	212,5 „	0,1060 „	0,0500 „		
28.	200 „	0,1250 „	0,0500 „		
29.	246 „	0,1181 „	0,0480 „		
30.	240 „	0,0852 „	0,0355 „		
31.	236 „	0,0524 „	0,0222 „	99,1°	749,5 mm
32.	225 „	0,0416 „	0,0185 „		
33.	226,5 „	0,0402 „	0,0177 „		
34.	238 „	0,0347 „	0,0146 „		
35.	202,8 „	0,0243 „	0,0120 „		
36.	240 „	0,0283 „	0,0118 „	99,1	750 mm
37.	215 „	0,0236 „	0,0110 „		
38.	222 „	0,0189 „	0,0085 „		
39.	220 „	0,0145 „	0,0066 „		
40.	215 „	0,0090 „	0,0042 „		
41.	221 „	0,0066 „	0,0030 „	99,4°	755 mm
42.	223,6 „	0,0056 „	0,0025 „		
43.	217 „	0,0032 „	0,0015 „		
44.	218,5 „	0,0022 „	0,0010 „		
45.	212 „	0,0016 „	0,0008 „		
46.	236 „	0,0012 „	0,0005 „	99,4°	755 mm
47.	225 „	0,0011 „	0,0005 „		
48.	213 „	0,0007 „	0,0003 „		
49.	210 „	0,0004 „	0,0002 „	99,1°	750 mm
50.	211,5 „	0,0002 „	0,0001 „		

Schon das fünfzigste Destillat gab mit Chlorkalklösung keine Färbung mehr, diese ist also kein sehr empfindliches Reagens auf β-Naphtylamin. Die anfangs grünliche Lösung wurde beim Kochen dunkelbraun.

Gesammtergebnis: 4,235 g oder 11,8 Prozent der Base des Neutralsalzes gehen in 50 Stunden mit 10623 cm³ Wasser

über. Wäre 0,5 Grammmolekül in 500 cm^3 Wasser gelöst gewesen, so hätte die übergegangene Menge β-Naphtylamin 2 . 4,235 g = 8,470 g betragen. Das Verhältnis von Säure zu Base im Rückstande ist 1 : 0,882.

Keine Spur einer Abspaltung von Base liess sich nachweisen bei der Destillation von saurem schwefelsaurem Ammonium, salzsaurem Dipropylamin, Tetramethylammoniumchlorid, -bromid und -jodid, sowie von Tetraethylammoniumjodid.

Dagegen gaben wenigstens die drei bis fünf ersten Destillate der schwefelsauren Salze von Dimethylamin, Diäthylamin und Dipropylamin mit Nesslers Reagens schwache Farbenreaktionen (siehe S. 53). Gegen Lackmus verhielten sich die Destillate jedoch vollkommen neutral. Die Rückstände zeigten ganz schwach sauere Reaktion. Schon auf Zusatz von etwa einem halben Tropfen zehntelnormal Natronlauge trat Bläuung der mit Lackmus rot gefärbten Lösung ein.

Im Gegensatz zu diesen Salzen wird denen des Diphenylamins durch Wasser alle Säure entzogen, und Triphenylamin sowie Benzyldiphenylamin bilden überhaupt keine Salze mehr.

Schlussfolgerungen.

Aus den oben angegebenen Mengen übergegangener Base berechnen sich die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Werte für die Gesammtsäuremengen, die nötig sind, um in den Lösungen der nachverzeichneten Salze den Gleichgewichtszustand bei 100° herbeizuführen. Hierbei sei die Bemerkung wiederholt, dass die auf äquivalente Mengen bezogene Konzentration für die ersten neun schwefelsauren Salze doppelt so gross war, als für alle folgenden, was allerdings für die Grösse der hydrolytischen Zersetzung gleichgiltig ist (vergleiche S. 8).

Name des Salzes:		Säuremenge auf 1 Äquivalent Base:	
Schwefels.	Ammonium	1,031	Äquivalente
„	Methylamin	1,037	„
„	Äthylamin	1,042	„
„	Dimethylamin	1,00	„
„	Diäthylamin	1,00	„
„	Methylbenzylamin	1,0175	„
„	Dibenzylamin	1,0175	„
„	Trimethylamin	1,0166	„
„	Triäthylamin	1,0172	„
„	Anilin	1,695	„
„	Methylanilin	1,916	„
„	Äthylanilin	2,205	„
„	Benzylanilin	1,916	„
„	Dimethylanilin	1,220	„
„	Diäthylanilin	1,315	„
Salzs.	Anilin	1,041	„
„	Methylanilin	1,049	„
„	Äthylanilin	1,056	„
„	Benzylanilin	1,050	„
„	Dimethylanilin	1,018	„
„	Diäthylanilin	1,024	„
Schwefels.	p.-Toluidin	1,37	„
Salzs.	„ „	1,027	„
„	α-Naphtylamin	1,133	„
„	β- „ „	1,134	„
Schwefels.	Diphenylamin	∞	„
Salzs.	„ „	∞	„

Unter vereinfachenden Voraussetzungen darf man nun folgende Betrachtungen anstellen: Bezeichnet man bei den salzsauren Salzen, beziehungsweise in den salzsauren Lösungen die Konzentration der Base mit C_1, die der Salzsäure mit C_2 und die des Salzes mit C, so ist $C_1C_2K = C$ oder $K = \frac{C}{C_1C_2}$, wobei K eine von der Verwandtschaft zwischen Base

und Säure abhängige Konstante ist. Für den Gleichgewichtszustand ist aber $C_1 = C$, also $K = \frac{1}{C_2}$, d. h. die Verwandtschaft von Base zu Säure ist umgekehrt proportional der Säuremenge, die bei dem Gleichgewichtszustande auf ein Äquivalent Base vorhanden ist.

Aus obiger Tabelle ist nun ersichtlich, dass durch Ersatz eines Ammoniakwasserstoffatoms im Ammoniak oder Anilin durch ein Alkyl, also durch eine Methyl- oder Äthyl- oder Benzylgruppe, die Werte für die Säuremengen in allen Fällen zunehmen, die Verwandtschaft zwischen Base und Säure abnimmt. Von den ersetzenden Alkylen bewirkt jedesmal die Äthylgruppe eine grössere Abnahme der Affinität als die Methylgruppe, wie die Zunahme der Säuremenge lehrt.

Andrerseits nehmen die Werte für die Säuremengen bei Eintritt von zwei Alkylen, also von zwei Methyl- oder Äthyl- oder Benzylgruppen, sowie bei gleichzeitigem Eintritt einer Methyl- und einer Benzylgruppe bedeutend ab, also nimmt die Affinität zwischen Base und Säure bedeutend zu, und zwar ist diese Zunahme beim Eintritt zweier Methylgruppen grösser als bei dem zweier Äthylgruppen.

Treten drei Alkyle, also drei Methyl- oder drei Äthylgruppen in Ammoniak, so nimmt die Affinität zwischen Base und Säure weiter zu, und zwar verursachen die Methylgruppen auch wieder eine stärkere Zunahme als die Äthylgruppen.

Ferner ist eine Abnahme der Säuremenge, also eine Zunahme der Affinität zu beobachten, wenn eine Methylgruppe in den Benzolkern des Anilins tritt, wie eine Vergleichung des schwefelsauren und salzsauren p.-Toluidins mit den betreffenden Anilinsalzen lehrt.

Treten zwei Phenylgruppen an die Stelle von Wasserstoff in Ammoniak, so wird die Affinität zwischen Base und Säure gleich $\frac{1}{\infty}$, entsprechend der Thatsache, dass die Salze

des Diphenylamins sich mit Wasser vollkommen in Base und Säure zersetzen.

Ferner ist zu bemerken, dass die Lösungen der salzsauren Salze jedesmal eines viel geringeren Säureüberschusses als die betreffenden Sulfate bedürfen zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes.

Schliesslich sei noch die Erscheinung erwähnt, dass bei der Destillation einer Lösung von salzsaurem Salz jedesmal nur ungefähr der zehnte Teil der Basenmenge übergeht, die beim Kochen der Sulfatlösung überdestilliert. Aber die Ableitung weiterer allgemeiner Gesetzmässigkeiten erfordert die beabsichtigte Ausdehnung der Beobachtungen auf Salze noch anderer einbasischer und mehrbasischer Säuren. Zur einfachen und raschen Ermittelung des in Betracht kommenden Gleichgewichtszustandes würde sich das oben S. 8 beschriebene Verfahren besonders eignen, nach welchem die geringsten Säuremengen zu bestimmen sind, durch deren Zusatz zu den Lösungen der neutralen Salze das Entweichen der Base gerade verhindert wird. Lehren doch die obigen Beobachtungen, dass bei dem Destillationsverfahren unter Auffüllen der Gleichgewichtszustand erst nach vielen Stunden mitunter gar vielen Tagen erreicht wird und dass die Abnahme der in gleichen Zeiten übergehenden Mengen von Basen je nach der Natur der letzteren bald rascher bald langsamer erfolgt, ohne Hervortreten eines bemerkenswerten regelmässigen Zusammenhangs.

Gelegentliche sonstige Beobachtungen.

Anhangsweise seien noch einige Beobachtungen hinzugefügt, die im Verlaufe obiger Untersuchungen gemacht wurden.

1. **Über Methylanilinsulfat.** — Meyer und Jakobson sagen in ihrem „Lehrbuche der organischen Chemie“ (ohne nähere Quellenangabe), das Sulfat von Monomethylanilin sei

unkrystallisierbar. Beim Eintragen von überschüssigem Monomethylanilin in konzentrierte Schwefelsäure wurde jedoch ein dicker weisser Niederschlag erhalten, der sich in überschüssiger Säure wieder löste. Äquivalente Mengen Base und Säure gaben ebenfalls einen Niederschlag. Derselbe war leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich. Nach dem Einengen dieser Lösungen krystallisierten beim Erkalten farblose Nadeln aus. Mit verdünnter Schwefelsäure gab Methylanilin keinen Niederschlag, was hätte geschehen müssen, wenn die Base durch Anilin verunreinigt gewesen wäre. Beim Eindampfen dieser Lösung wurden jedoch wieder Nadeln erhalten. Der Siedepunkt des angewandten Methylanilins wurde bei 748 mm Barometerstand zu 191° gefunden, ein Wert, der mit dem von Städel und Rheinhardt beobachteten 192° bei 754 mm Druck[1]), gut übereinstimmt. Die durch vielfaches Umkrystallisieren gereinigte Substanz gab mit Bariumchlorid in wässriger Lösung einen Niederschlag von Bariumsulfat, was bei einer etwa entstandenen Sulfosäure bekanntlich nicht der Fall gewesen wäre. Drei quantitative Untersuchungen der Krystalle, bei denen die Base in der bei der Ammoniakbestimmung üblichen Weise mit Kaliumhydroxyd ausgetrieben und als salzsaures Salz gewogen wurde, ergaben folgende Werte. Methylanilin gefunden: 68,4 Prozent; 68,4 Prozent; 68,5 Prozent; berechnet auf das Sulfat: 68,59 Prozent. Schwefelsäure gefunden: 31,5 Prozent; 31,3 Prozent; 31,37 Prozent; berechnet: 31,41 Prozent.

Der Körper ist also wohl als Methylanilinsulfat anzusehen, wofür auch sein Verhalten bei der Destillation seiner wässrigen Lösung spricht.

2. **Über Krystallisationsfähigkeit der untersuchten Salze.** — Ein auffallender Zusammenhang, über den keine Angaben in der Litteratur gefunden wurden, konnte beob-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, **16**, 29.

achtet werden zwischen der Krystallisationsfähigkeit der untersuchten Salze, beziehungsweise deren Zerfliesslichkeit an der Luft und der Anzahl Alkyle, welche den Wasserstoff des Ammoniaks in den Basen vertreten. Nachstehende Zusammenstellung gibt hierüber näheren Aufschluss.

a. Schwefelsaure Salze.

Schwefels. Ammonium — unzerfliesslich an der Luft;
„ Methylamin — wenig zerfliessliche Nadeln;
„ Äthylamin — desgl.;
„ Dimethylamin — Krystallbrei, zerfliessliche Nadeln enthaltend;
„ Diäthylamin — sehr zerfliessliche Nadeln;
„ Dipropylamin — desgl.;
„ Trimethylamin — Krystallbrei ohne jede ausgebildeten Krystalle;
„ Anilin — unzerfliesslich, schon durch verdünnte Schwefelsäure fällbar;
„ Methylanilin — fast unzerfliessliche Blättchen und Nadeln, unfällbar durch verdünnte Schwefelsäure;
„ Äthylanilin — desgl.;
„ Dimethylanilin — sehr zerfliessliche Nadeln;
„ Diäthylanilin — desgl.;

b. Salzsaure Salze.

Salzs. Ammonium — unzerfliesslich;
„ Methylamin — zerfliessliche Blättchen;
„ Dimethylamin — sehr zerfliessliche Blättchen;
„ Trimethylamin — desgl.;
„ Anilin — unzerfliesslich;
„ Methylanilin — kaum zerfliessliche Nadeln;
„ Äthylanilin — „ „ Blättchen[1]);

[1]) Nach Beilstein krystallisiert salzs. Äthylanilin in Nadeln. Diese wurden bei obigen Versuchen jedoch erst aus der Mutterlauge erhalten, während die erste Krystallisation Blättchen lieferte.

Salzs. Dimethylanilin — flüssig;

„ Diäthylanilin — sehr zerfliessliche Nadeln.

Die Krystallisationsfähigkeit obiger Salze nimmt also mit wachsender Anzahl Alkyle ab.

3. **Einige Farbenreaktionen untersuchter Basen mit Nesslers Reagens und Chlorkalklösung.** — Über nachverzeichnete Farbreaktionen wurden in der Litteratur keine oder unvollkommene Angaben gefunden oder bestehen zweierlei Aussagen.

Nesslers Reagens gab mit Methyl- und Äthylamin, sowie mit Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylamin noch in sehr verdünnten Lösungen rötlich gelbe Trübungen, die sich auf Zusatz von Säure mit derselben Farbe lösten. — Mit Trimethylamin, Triäthylamin und Benzylamin brachte dasselbe Reagens eine weisse Trübung, mit den Salzen gelbliche Färbung hervor, die jedoch nur in konzentrierter Lösung deutlich sichtbar war.

Mit Chlorkalklösung gab Dibenzylamin in wässriger Lösung weisse Trübung, ebenso Diäthylanilin, welch' letztere sich aber beim Stehen bräunte und mit rötlich gelber Farbe in Säuren löste. Dimethylanilin gab mit demselben Reagens eine gelbe Färbung. — Über Methyl- und Äthylanilin bestehen verschiedene Angaben in Bezug auf ihre Farbenreaktionen mit Chlorkalk. Beilstein, Meyer-Jakobson und Roscoe-Schorlemer geben, den Aussagen Hofmann's[1]) folgend, an, dass Methylanilin mit diesem Reagens keine Färbung zeige, Bernthsen dagegen sagt in seiner „organischen Chemie" (ohne Quellenangabe), es entstünde eine violette Trübung, die sich beim Stehen bräunte durch Ubergang in p.-Toluidin. Dieselbe Reaktion wurde auch bei dem oben angewandten Methylanilin beobachtet. Das salzsaure Salz gab in sehr verdünnter Lösung beim Einfallen der Tropfen der Chlorkalk-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 526.

lösung eine gelbe Trübung, die fast augenblicklich in intensiv blaue Lösung von beständiger Farbe überging. — Ebenso gibt Äthylanilin nach Beilstein keine Farbenreaktion auf Zusatz von Chlorkalklösung. Es konnte jedoch eine rotviollete Trübung beobachtet werden, die beim Stehen ebenfalls braun wurde. — Schliesslich gab noch α-Naphtylamin mit Chlorkalk eine violette, β-Naphtylamin eine unbeständige hellgelbe Trübung.

Lebenslauf.

Otto Emil Dieffenbach wurde am 17. Dezember 1875 als Sohn des Bergbau- und Hütteningenieurs Dr. Otto Dieffenbach und dessen Gattin Julie, geb. Hast, zu Giessen geboren. Er besuchte von Ostern 1882 bis Ostern 1894 die Vorschule und das Realgymnasium zu Giessen und widmete sich nach abgelegter Maturitätsprüfung dem Studium der Chemie. Seit 1. April 1897 bekleidet er eine Assistentenstelle an dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Alex. Naumann.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen und Übungen der Herrn Professoren Naumann, Hansen, Himstedt, Brauns, Wiener, Elbs und der Assistenten Dannenberg, Finger, Schön.

Seine mündliche Prüfung bestand er am 15. Nov. 1898.

Allen seinen Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Naumann, fühlt sich der Verfasser zu innigstem Danke verpflichtet.